

008320202 WPI Acc No: 90-207203/27
XRAM Acc No: C90-089856

Novel epoxy! resin with low viscosity - contains epoxy!-radical-contg.
oxycyclohexane skeleton(s) and organic cpd. residual radical

Patent Assignee: (DAIL) DAICEL CHEM IND KK

Number of Patents: 002

Number of Countries: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
JP 2140219	A	900529	9027	(Basic)
JP 96022902	B2	960306	9614	

Priority Data (CC No Date): JP 88294442 (881121)

Applications (CC, No, Date): JP 88294442 (881121)

Filing Details: JP96022902 Based on JP 2140219

Abstract (Basic): JP 2140219

Epoxy resin is represented by formula (I) where all or a part of X are composed of an epoxy-radical-contg. oxycyclohexane skeleton of formula (II). At least 1 of the skeleton (II) are contained. Y is OH or residual radical of organic carboxylic acid ester. R = organic cpd. residual radical with 'el' pieces of active H, n1, .n2 n1 are O or integera 1-100. Sum is 1-100. 'el' = integer 1-100.

R is alcohols, phenols, carboxylic acids, amines, thiols..

Alcohols are methanol, hexanol, benzyl alcohol, ethyleneglycol, 1,4-butanediol, phenol, hydroquinone, bisphenol A, acetic acid, maleic acid, terephthalic acid, methylamine, toluenediamine, methylmercaptane, ethylene glycol dimercapto-propionate, poly-vinylalcohol, starch, cellulose, alkyd resin.

ADVANTAGE - Prod. has low viscosity and good resistance to water.

End-esterified epoxy resin gives much less viscosity yet with high melting pt. than with end OH. @ (9pp Dwg.No.0/0)@

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-140219

⑬ Int.Cl.⁵

C 08 G 59/18

識別記号

NHU

庁内整理_号

8416-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)5月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂

⑯ 特 願 昭63-294442

⑰ 出 願 昭63(1988)11月21日

⑱ 発明者 酒井 勝寿 広島県大竹市玖波6丁目8-5

⑲ 出願人 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地

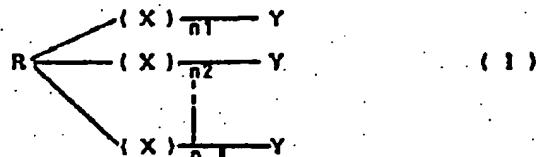
明細書

1. 発明の名称

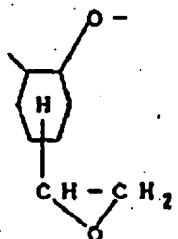
エポキシ樹脂

2. 特許請求の範囲

下記一般式(1)



【但し、一般式(1)においてXはその全てまたは一部が下記一般式(11)で表わされるエポキシ基を有するオキシシクロヘキサン骨格で構成され、該骨格(11)が少なくとも1分子中に1個以上含まれることが必須である。YはOH(ただし、開始剤がOHまたはCOOHを有していないアミンの場合はH)、または有機カルボン酸エステル残基を表わし、少なくとも1分子中に1個以上の該残基を含む。】



(11)

RはXの活性水素を有する有機化合物残基。
n1、n2……n3は0又は1~100の整数で、
その和が1~100である。1は1~100の整
数を表わす】

で表わされるエポキシ樹脂。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、エーテル基とビニル性2重結合を合
わせ持つポリエーテル化合物のビニル性2重結合
をエポキシ化剤を用いてエポキシ化することによ
って得られる階環式エポキシ樹脂であって、かつ、
末端に有機カルボン酸エステル構造を有する新規
な階環式エポキシ樹脂に関する。

さらに詳しくは、耐熱性、耐候性、耐水性が改

次に本発明について詳述する。

本発明の(1)式で表わされる新規エポキシ樹脂において、Rは活性水素を有する有機化合物残基である。

その前躯体である活性水素を有する有機物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

アルコール類としては、1個のアルコールでも多個アルコールでもよい。

例えばメタノール、エタノール、アロバノール、ブタノール、ベンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、アロビレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3ブタンジオール、1,4ブタンジオール、ベンタンジオール、1,6ヘキサンジオール、ネオベンチルグリコール、オキシビパリン酸ネオベンチルグリコールエステル、シクロヘキサンジメタノール、グリセ

- 7 -

ロビルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、1,4-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン等がある。

チオール類としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、アロビルメルカプタン、フェニルメルカプタン等のメルカブト類、メルカブトアロビオン酸あるいはメルカブトアロビオン酸の多個アルコールエステル、例えばエチレングリコールジメルカブトアロビオン酸エステル、トリメチロールプロパントリメルカブトアロビオン酸、ベンタエリスリトールベンタメルカブトアロビオン酸等があげられる。

さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンアン、セルロース、セルロースア

リン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトールなどの多価アルコール等がある。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カチコール、ピロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等がある。

カルボン酸類としては辛酸、酢酸、アロビオン酸、脂肪族の脂肪酸、フマル酸、マレイシ酸、アジピン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等がある。

また、乳酸、クエン酸、オキシカプロン酸等、水酸基とカルボン酸を共に有する化合物もあげられる。

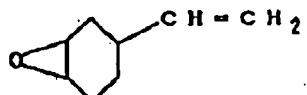
アミン類としてはモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、ブ

- 8 -

セテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレンアリルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂、ポリアロビレンポリオール、ポリチトラメチレングリコール等がある。

また、活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和2重結合を有していても良く、具体例としては、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、ヨージクロヘキセンメタノール、テトラヒドロフタル酸等がある。

これら活性水素を有する化合物であればどのようなものでも用いることが出来、それら2種以上を混合して用いてもよい。

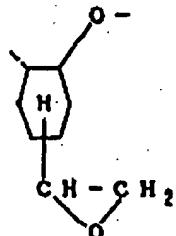


本発明の一式(1)で表わされる新規なエポ

- 9 -

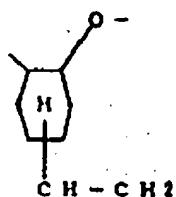
- 10 -

キシ樹脂において、Xはその代てまたは一部が下記一般式 (II) で表わされるエポキシ基を有するオキシシクロヘキサン骨格で構成され、該骨格 (II) が少なくとも1分子中に1個以上含まれることが必須である。



(II)

上記基本骨格 (II) はブタジエンの二量化により得られる4-ビニルシクロヘキセンを部分エポキシ化した4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドが開環した下記骨格 (III)



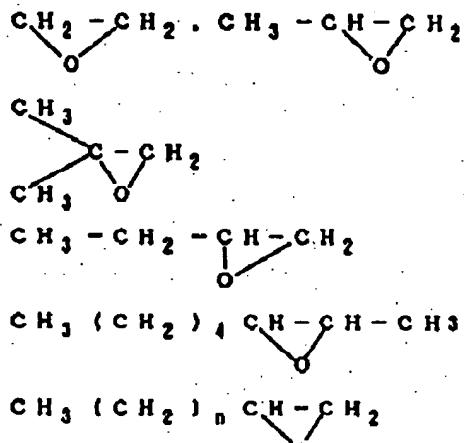
(III)

- 11 -

のビニル基をエポキシ化剤を用いてエポキシ化したものである。

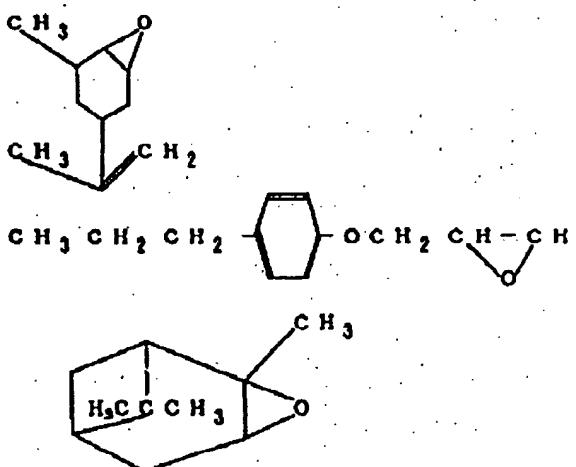
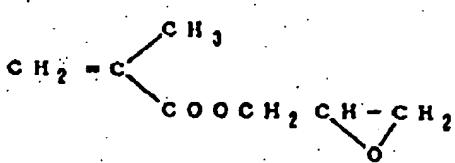
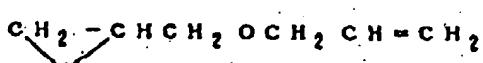
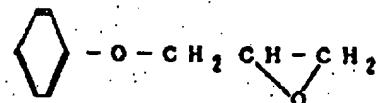
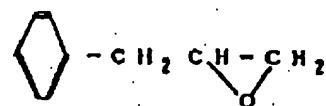
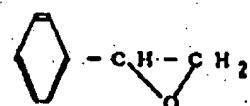
一般式 (I) において、Xは (III) 単独の場合だけでなく、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド以外のエポキシ基を1個以上有するエポキシ化合物が開環した骨格を含んでいても差し支えはない。エポキシ基を1個以上有する化合物は2種類以上使用しても良い。

具体的には以下のような化合物が挙げられる。

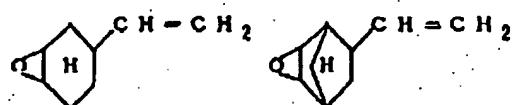


- 12 -

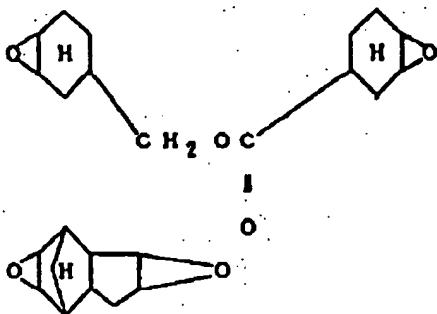
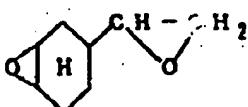
n = 2~25で表わされる α -オレフィンエポキサイド



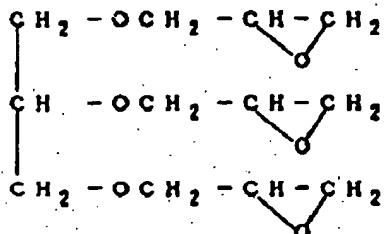
(R₅, R₆, R₇ は C9~C11 の tert-カルボン酸のエステル)



- 14 -



などの脂環性エポキシ樹脂



- 15 -

括弧において、 n_1 、 n_2 …… n_4 は0または1～100の整数で、その和が1～100である。

n_1 、 n_2 …… n_4 の和が100を超えると分子量が高くなり過ぎて実際上は使用できるものとはならない。

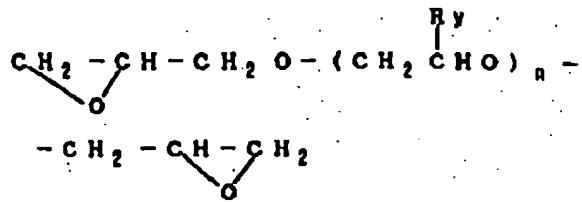
Yは一般式(1)で表わされるエポキシ樹脂における凡の前駆体である開鎖型の活性水素を有する化合物の活性水素の数であり、1～100の整数である。

一般式(1)で表わされるエポキシ樹脂におけるYはその全てまたは一部が有機カルボン酸エステル残基で構成され、少なくとも1分子中に1個以上の該残基を含むことが必須である。

有機カルボン酸エステル残基としては、ギ酸、酢酸、アロヒオ酸などのエステル残基を挙げることができる。

また、Yの一部がOHのままであっても良い。

さて、一般式(1)で表わされる本発明のエポキシ樹脂を得るためにには先ず、前記各種の活性水素を1個有する化合物とエポキシ基を1個以上有



(ただし、 R^Y は水素原子、アルキル基など)などのポリアルコールおよびポリグリコールのグリシジルエーテル、エポキシ化大豆油、エポキシ化亞麻仁油などのポリオレフィン型エポキシ樹脂、ジグリシジルヒグントイン、トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルP-アミノフェルノールなどのグリシジルアミン系樹脂、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル系樹脂、その他、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールP型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などを挙げることができる。

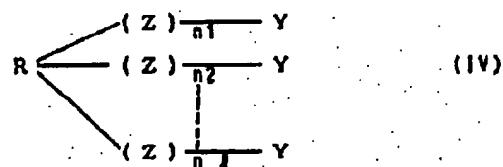
本発明の一般式(1)で表わされるエポキシ樹

- 16 -

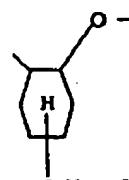
する化合物(4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドを含む)とを触媒存在下で反応させる。

この反応で得られる化合物は一般式(1)で表わされるエポキシ樹脂のYの部分が全てOH基、Xの部分の開鎖が全てビニル基であるポリエーテル化合物である。

即ち、以下の構造を有している。



「ただし、Zは



$\text{CH} = \text{CH}_2$

R: I および n_1 、 n_2 …… n_3 は前記一般式(1)の場合と同じである」

反応時に用いられる触媒としてはメチルアミン、

- 17 -

- 18 -

エナルアミン、プロピルアミン、ビペラジン等のアミン類、ピリジン類、イミダゾール類等の有機環、テトラブチルアンモニウムプロマイドなどの4級アンモニウム塩、ゼン、酢酸、アロビオン酸等の有機酸類、硫酸、過酸等の無機酸、ナトリウムメチラート等のアルカリ金属類のアルコラート類、KOH、NaOH等のアルカリ類、BF₃、ZnCl₂、AlCl₃、SnCl₄等のルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物をあげることができる。

触媒の量は種類によって異なるが、出発原料に対して0.01~10%、好ましくは0.1~5%の範囲で使用することができる。

反応温度は-20~200℃、好ましくは0℃~120℃である。

反応は溶媒を用いて行なうこともできる。

溶媒としては活性水素を有しているものは使用することができない。

すなわち、アセトン、メチルエチルケトン、メ

タルイソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳族溶媒その他エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使用することができる。

反応に供する原料の仕込みモル比は以下の通りである。

開始剤である活性水素を有する化合物1モルに対して4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドを1~100モル、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド以外のエポキシ基を1個以上有する化合物を99~0モルの範囲で混合して、エポキシ化合物の合計が100モル以下になるようにして反応させる。

エポキシ化合物の合計100モル中4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドが1モル以下の場合にはビニル基の含有量が少くなるため、シクロヘキサン骨格の特徴が出ない。

逆に、エポキシ化合物の合計が100モルを超えると活性水素を有する化合物の開始剤としての働きがなくなるうえ、分子量が高くなりすぎて実

- 20 -

際上使用できるものとはならない。

また、エポキシ基を2個以上有する化合物を使用する時は4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドに対して50モル%以内になるように混合する。50モル%を超えるように混合すると分子量が高くなりすぎて实际上使用できるものとはならない。

次に、一般式(IV)で表わされるポリエーテル化合物の末端OH基のエステル化反応の部分について述べる。

エステル化剤としてはゼン、酢酸、アロビオン酸などの有機カルボン酸類およびその塩、塩化アセチル、塩化ベンゾイルなどのハロゲン化アミン類、無水酢酸、無水アロビオン酸などの有機カルボン酸無水物などを挙げることができる。

また、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類とのエステル交換反応を行なっても良い。

エステル化反応およびエステル交換反応の際、触媒は使用しなくても良いが、硫酸、トルエンスルホン酸などのプロトン酸、BF₃、SnCl₄、

などのルイス酸およびその錯塩、ピリジン、NaOHなどの環類など通常用いられる触媒を使用することもできる。

触媒の使用量は種類によって異なるが、出発原料に対して10%以下、好ましくは5%以下である。

エステル化剤の種類と量、反応条件を選定することにより末端のOH基、カルボン酸エステル基の比率を調節することができるが、1分子中1つ以上のOH基をエステル化する必要がある。

エステル化反応およびエステル交換反応の温度は-20~200℃、好ましくは、0~200℃である。

反応をコントロールするために溶媒を使用することもできる。

以上のようにして得られた末端OH基の一部をカルボン酸エステル化した一般式(IV)で表わされるポリエーテル化合物の開環のビニル基をエポキシ化することにより一般式(1)で表わされるエポキシ樹脂が得られる。

次に、エポキシ化反応の部分について述べる。

- 22 -

エポキシ化剤を作用させる場合、用い得るエポキシ化剤としては過酸類、およびハイドロパーオキサイド類をあげることができる。

過酸類としては過酢酸、過豚酸、過安息酸、トリフルオロ過酢酸などがある。

このうち、過酢酸は工業的に大量に製造されており、安価に入手でき、安定度も高いので好ましいエポキシ化剤である。

ハイドロパーオキサイド類としては過酸化水素、ターシャリップチルハイドロパーオキサイド、クスンパーオキサイド等がある。

エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いることができる。

例えば、過酸の場合、炭酸ソーダ等のアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。

また、ハイドロパーオキサイド類の場合、タンクステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素と、あるいは有機酸を、過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリップチルハイドロパーオキサイドと併用して触媒効果を得ること

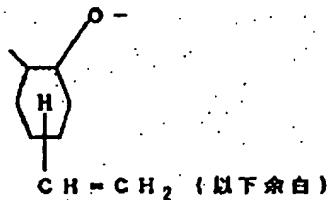
- 23 -

の目的に応じて変化させることができる。

エポキシ基が多い化合物が目的の場合、エポキシ化剤は不飽和環に対して等モルかそれ以上加えるのが好ましい。

ただし、経済性、及び次に述べる副反応の問題から2倍モルを越えることは通常不利であり、過酢酸の場合1~1.5倍モルが好ましい。

エポキシ化反応の条件によってオレフィン基のエポキシ化と同時に原料中の置換基



とができる。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。

用いるエポキシ化剤の反応性によって使用できる反応温度域は定まる。

好ましいエポキシ化剤である過酢酸についていえば0~70°Cが好ましい。

0°C以下では反応が遅く、70°Cを越える温度では過酢酸の分解が生じる。

また、ハイドロパーオキサイドの1例であるターシャリップチルハイドロパーオキサイド/モリブデン二酸化物ジアセチルアセトナート系では同じ理由で20°C~150°Cが好ましい。

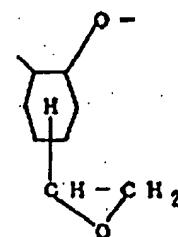
溶媒は原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用することができる。

過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エーテル化合物、ケトン化合物等を溶媒として用いることができる。

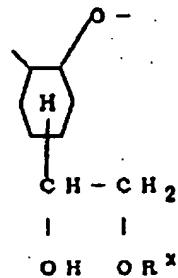
不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比は不飽和結合をどれくらい残存させたいかななど

- 24 -

や生成してくる



がエポキシ化剤と副反応を起こした結果、変性された置換基



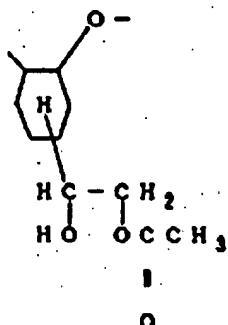
が生じ、目的化合物中に含まれてくる。

3の混合物の生成比は混合比率、エポキシ化剤の種類、エポキシ化剤オレフィン結合のモル比、反応条件などによって定まる。

- 25 -

- 26 -

なお、活性された置換基はエポキシ化剤が過酢酸の場合、下のような構造のものが生じ、生成したエポキシ基と副生した酸基から生じる。



一般式(I)で表わされる本発明の脂環式エポキシ樹脂中のBに結合した置換基は以下のようになるのが好ましい。

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ が樹脂中に少なく

とも1個以上含まれることが必須である。

反応の結果、得られる化合物、すなわち、本発明の一式(I)で表わされる脂環式エポキシ樹脂中のXは前記3種類の置換基の混合物となる。

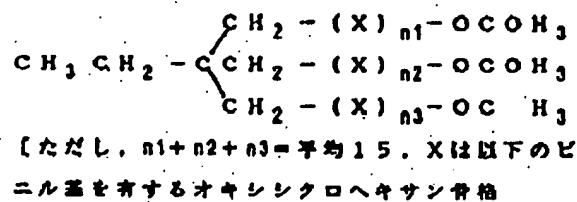
- 27 -

析したところトリメチロールプロパン、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドがほとんど消失していることを確認できた。

続いて、無水酢酸9.7g(0.95モル)を加えて80°Cで3時間加熱した。

続いて、純水で3回水洗を行ない、溶媒を除去した。赤外線吸収スペクトル分析により末端のOH基が消失していることを確認した後、過酢酸3.23gを酢酸エチル溶液として50°Cに保持しながら4時間かけて滴下した。

純水で洗浄した後酢酸エチル層をロータリーエバボレーターで濃縮し、得られた化合物の構造をガスクロマトグラフィーおよびNMRを用いて分析した結果、以下の通りであった。



なお、上記エポキシ化反応を行なう際に用いるエポキシ化剤が過酢酸の場合、ビニル基に対する仕込みモル比を0.1~2.0好ましくは0.5~1.5にする。

0.1以下ではエポキシ樹脂として十分な性能をもつものが得られず2.0以上の仕込みは意味がない。

このようにして合成したエポキシ化合物は通常の化学工学的手段によって反応粗液から取り出すことができる。

次に実施例を挙げて本発明を説明する。

「実施例」

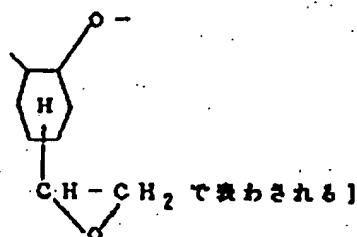
〈合成例-1〉

トリメチロールプロパン3.8g(0.28モル)と4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド5.27g(4.25モル)を混合し、続いてBF₃エーテラート10%酢酸エチル溶液1.26gを4時間かけて滴下し反応させた。

この時、滴下中系内は50°Cに保った。

滴下終了後、ガスクロマトグラフィーにより分

- 28 -



〈合成例-2〉

メタノール3.2g(1モル)、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド3.27g(3モル)、無水酢酸15.3g(1.5モル)、過酢酸2.28g(1モル)を用いた以外は合成例-1と同様にして対応するエポキシ樹脂を得た。

〈合成例-3〉

エチレングリコール6.2g(1モル)、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド24.8g(2モル)、無水酢酸20.4g(2モル)、過酢酸15.2g(2モル)を用いた以外は合成例-1と同様にして対応するエポキシ樹脂を得た。

〈合成例-4〉

トリメチロールプロパン13.4g(1モル)と

- 30 -

- 29 -

4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド3.27g(3モル)、無水酢酸367g(3.6モル)過酢酸228g(3モル)を用いた以外は合成例-1と同様にして対応するエポキシ樹脂を得た。
〔比較合成例-1~4〕

合成例-1~4における無水酢酸を用いた熟化反応を省略した以外は合成例-1と同様にして末端にOH基を有するエポキシ樹脂を得た。

合成例-1~4および比較合成例-1~4で得たエポキシ樹脂の軟化点と粘度を測定した結果を表-1に示す。

「適用例」

〔合成例-1〕および〔比較合成例-1〕で得たエポキシ樹脂1.0当量にそれぞれフェノールノボラック型エポキシ樹脂(群榮化成:PSM-4300)1.0当量およびトリフェニルfosfain 0.5%を表1に示す配合量で使用してエポキシ樹脂組成物を得た。これらのエポキシ樹脂組成物を粉砕後、150°Cで30分間アレス成形してさらに200°Cで2時間かけて硬化させた。

- 3.1 -

既いてプレッシャークッカーテスト(121°C, 9.5%RH, 144時間)を行ない、吸水率を測定したところ、比較例-1のエポキシ化合物では3.3%であったのに対して実施例-1のものは2.6%であった。

〔発明の効果〕

このようにして合成した本発明のエポキシ樹脂は低粘度のグレードのものを製造することが可能であり、耐水性などに優れ、各種の用途に供することができる。

表-1

	実施例	比較例
	(末端エステル化)	(末端OH基)
1	軟化点70°C	軟化点50°C
2	461cp	1060cp
3	68cp	2000cp
4	920cp	100000cp以上

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社

- 3.2 -